

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平8-40945

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) IntCl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 13/28		9546-4H		
22/08				
25/18		9546-4H		
43/215				
255/50				

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-175432

(22) 出願日 平成6年(1994)7月27日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 大澤 政志

埼玉県蓮田市西城2-35

(72) 発明者 竹原 貞夫

千葉県佐倉市春路2-23-16

(72) 発明者 高津 晴義

東京都小平市学園西町1-22-20-302

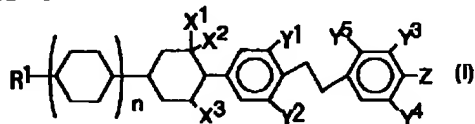
(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 1-(4-シクロヘキシルフェニル)-2-フェニルエタン誘導体

(57) 【要約】

【構成】 一般式 (I)

【化1】



子、特にアクティブマトリクス駆動用液晶表示素子の構成材料として極めて有用である。

(R<sup>1</sup>: C1~12のアルキル、n: 0又は1、X<sup>1</sup>~X<sup>3</sup>: H又はD、但し少なくとも1個はD、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>及びY<sup>5</sup>: それぞれ独立的に、H又はF、Z: F、C1、H、CN、C1~12のアルキル、アルコキシ、アルケニルオキシ、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、OCF<sub>2</sub>H又はOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)で表わされる化合物の2種以上からなる混合物及びその中間体。

【効果】 この混合物は、工業的にも容易に製造することができる。更にこの混合物は、組成物のネマチック相上限温度を低下させずに、融点を効果的に低下させる。しかも低温でも結晶を析出させ難いという優れた特徴を有する。従って、低温での使用が期待される液晶表示素

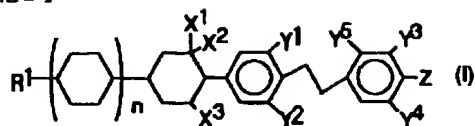
1-3

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数1～12のアルキル基を表わし、nは0又は1を表わし、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>はそれぞれ独立的に水素原子(H)又は重水素原子(D)を表わすが、少なくとも1個は重水素原子(D)を表わし、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>及びY<sup>5</sup>はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表わし、Zはフッ素原子、塩素原子、水素原子、シアノ基、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数1～12のアルコキシ基、炭素原子数3～12のアルケニルオキシ基、-CF<sub>3</sub>、-OCF<sub>3</sub>、-OCF<sub>2</sub>H又は-OC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>を表わし、シクロヘキサン環はトランス配置である。)で表わされる2種以上の化合物が、(1)互いにX<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>における重水素原子(D)の数及び/又は置換位置が異なり、且つ(2)互いにR<sup>1</sup>、n、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>、Y<sup>5</sup>及びZが同一であることを特徴とする、前記一般式(I)で表わされる化合物の2種以上からなる混合物。

【請求項2】 一般式(I)において、Zはフッ素原子、塩素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、-OCF<sub>3</sub>を表わすことを特徴とする請求項1記載の混合物。

【請求項3】 一般式(I)において、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>のうちの少なくとも2個がフッ素原子を表わすことを特徴とする請求項2記載の混合物。

【請求項4】 一般式(I)において、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は共にフッ素原子を表わすことを特徴とする請求項3記載の混合物。

【請求項5】 一般式(I)において、Y<sup>5</sup>は水素原子を表わすことを特徴とする請求項4記載の混合物。

【請求項6】 一般式(I)において、Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>のうち少なくとも一方がフッ素原子を表わすことを特徴とする請求項5記載の混合物。

【請求項7】 一般式(I)において、Zはフッ素原子又は塩素原子であることを特徴とする請求項6記載の混合物。

【請求項8】 一般式(I)において、Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>が共に水素原子であることを特徴とする請求項5記載の混合物。

【請求項9】 一般式(I)において、Zは炭素原子数1～7の直鎖状アルキル基又はOCF<sub>3</sub>を表わすことを特徴とする請求項8記載の混合物。

【請求項10】 一般式(I)で表わされる2種以上の化合物におけるX<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>の総数に対して、重水

2

素原子(D)の数の割合が30～95%の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至9記載の混合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電気光学的液晶表示材料の特性を改善することができる、重水素原子を有する液晶化合物からなる混合物に関し、更に詳しくは、低温領域で長期間結晶を析出させない優れた効果を有する1-(4-シクロヘキシルフェニル)-2-フェニルエタン誘導体の混合物に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子は、時計、電卓をはじめとして、各種測定機器、自動車用パネル、ワープロ、電子手帳、プリンター、コンピューター、テレビ等に用いられるようになってきている。液晶表示方式としては、その代表的なものにTN(捩れネマチック)型、STN(超捩れネマチック)型、DS(動的光散乱)型、GH(ゲスト・ホスト)型あるいはFLC(強誘電性液晶)等があり、また駆動方式としても従来のスタティック駆動からマルチプレックス駆動が一般的になり、最近ではこのような単純マトリックス駆動から、TFT(Thin Film Transistor)やMIM(Metal-Insulator-Metal)等を用いたアクティブマトリックス駆動が実用化されている。

【0003】これらの表示方式や駆動方式に応じて、液晶組成物に種々の特性が要求されているが、(1)液晶相の温度範囲が低温から高温まで広く、広い温度範囲で駆動できること、(2)しきい値電圧が低く、低電圧で駆動可能なこと、(3)低粘性であり、高速応答可能なことは、表示方式や駆動方式によらず、どの液晶組成物にも共通して要求されている重要な特性である。

【0004】現在までのところ、こうした要求特性を単独で満たす液晶化合物は知られておらず、種々の液晶化合物を混合することによって所望の特性を有する液晶組成物を得ているのが現状である。

【0005】このうち、幅広い温度範囲で液晶相を示す液晶組成物を得るために、液晶相の温度領域の異なる種々の液晶化合物を混合する方法が用いられている。このような手法を用いる場合、例えば、液晶組成物のネマチック相-等方性液体相転移温度(以下、T<sub>N-I</sub>点という。)を上昇させる場合には、T<sub>N-I</sub>点の高い液晶化合物の混合割合を高くすればよい。しかしながら、このような化合物はネマチック相の下限温度(以下、T<sub>C-N</sub>点という。)も高いので、必然的に得られる液晶組成物のT<sub>C-N</sub>点も上昇してしまい、低温で結晶が析出してしまいうものが多く、実用的な液晶組成物として用いることができなくなる場合が多い。

【0006】このようなことから、ネマチック相の温度範囲が低温領域から高温領域まで広い実用的な液晶組成物を調製する場合には、一般的に融点の低い液晶化合物と室温付近でネマチック相を示す液晶化合物とT<sub>N-I</sub>点

3

の高い化合物を、経験的に10~20種類混合することにより、液晶相の温度範囲を調整している。

【0007】しかしながら、温度範囲を拡大すると同時に、実際には使用目的に応じて、電気光学的特性や粘性も最適化しなければならないため、液晶組成物の構成成分となる液晶化合物としては、他の化合物との相溶性も含めて数々の要求特性をある程度満たすものでなければ使用できない。従って、数多い液晶化合物の中でも、実用的な液晶組成物を調製する上で使用できる化合物の選択範囲はかなり限定される。

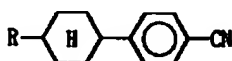
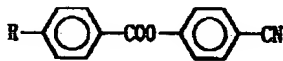
【0008】例えば、現在、液晶表示装置の主流となりつつあるTFTやMIM等のアクティブマトリクス駆動方式用の液晶組成物にも、前述の(1)から(3)の特性が要求されるが、これらに加えて第4番目の特性として、(4)高い電圧保持率を有することが更に要求される。これは、液晶組成物の電圧保持率が低いと、駆動させたはずの画素の輝度が変化するフリッカ現象が起きてしまうからである。

【0009】一般的に、液晶組成物の電圧保持率を高くするためには、デバイス中での熱や光等に対して化学的に安定で、しかも比抵抗値が高くなければならない。このような要求特性を満たす液晶化合物が種々検討された結果、従来、TN、STNに用いられていた化合物の中でも、エステル基、シアノ基、ビリミジン環あるいはジオキサン環等を有する液晶化合物は、電圧保持率を低下させるので、アクティブマトリクス用には適さないことが明らかになった。

【0010】また、アクティブマトリクス駆動方式においても、表示方式は従来のTN表示方式と同じであるため、液晶組成物の誘電率異方性( $\Delta\epsilon$ )は全体として正であることが必須である。しかしながら、従来使用されていた $\Delta\epsilon$ が正の液晶化合物(以下、p形液晶化合物とする。)の中でも比較的大きな $\Delta\epsilon$ を有するものも、同様に電圧保持率を低下させるので、下記のような化合物はアクティブマトリクス駆動用には適さないことが明らかになった。

【0011】

【化2】



【0012】(式中、Rはアルキル基を表わす。)

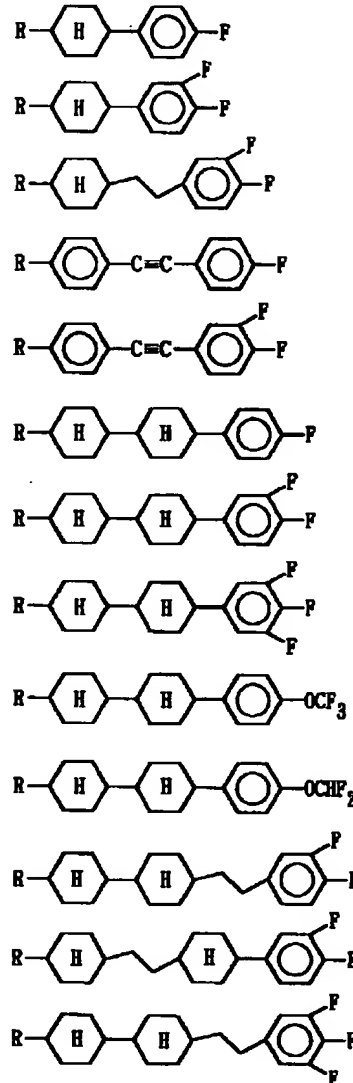
そのため、現在では液晶組成物の $\Delta\epsilon$ を正の適当な値にするために、官能基としてフルオロ基やクロロ基を有する化合物、例えば、下記のようなp形液晶化合物がアク

4

ティブマトリクス用の材料として用いられている。

【0013】

【化3】

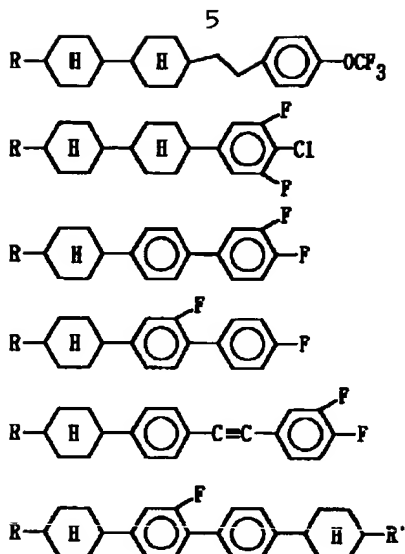


【0014】

【化4】

40

50



$\Delta\epsilon$ を大きくするか、弾性定数 $K$ を小さくする必要がある。

【0020】

【数1】

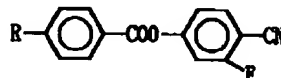
$$V_{th} = k \sqrt{K / \Delta\epsilon}$$

【0021】(式中、 $k$ は比例定数を、 $V_{th}$ はしきい値電圧を、 $\Delta\epsilon$ は誘電率異方性をそれぞれ表わす。)

ここで、 $\Delta\epsilon$ の非常に大きな液晶化合物としては例えば、下式のような化合物があるが、 $\Delta\epsilon$ の大きすぎる化合物を多量に使用すると、電流値の増大等の問題を引き起こす場合が多く、実際に液晶表示装置として使用する場合、信頼性の面で問題がある。

【0022】

【化5】



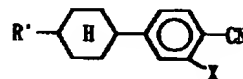
【0023】(式中、 $R$ はアルキル基を表わす。)

また、弾性定数の小さい液晶組成物は、 $p$ 形液晶化合物からなる母体液晶と、 $T_N-I$ 点が高く、且つ弾性定数の比較的小さく、 $\Delta\epsilon$ が負の液晶化合物(以下、 $n$ 形液晶化合物とする。)の3環系液晶化合物若しくは3環系 $p$ 形液晶化合物を混合する方法によって調製される。

【0024】弾性定数比 $K_{33}/K_{11}$ の値が大きい $p$ 形液晶化合物として、例えば、下式の化合物が用いられる。

【0025】

【化6】



【0026】(式中、 $R'$ はアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基を表わし、 $X$ は水素原子又はフッ素原子を表わす。)

従って、STNにおけるしきい値電圧特性とコントラスト特性を満たすために、このような $p$ 形液晶化合物と前述の3環系の $p$ 形あるいは $n$ 形液晶化合物を混合すると、低温領域で結晶が析出しやすい傾向があるという問題がある。そこで、アクティブマトリクスの場合と同様に、同一骨格を有し、且つ $R'$ の炭素原子数が互いに異なる同族体を何種類も添加したり、 $R'$ がアルケニル基である場合、二重結合の位置が互いに異なる同族体を何種類も添加して、得られる液晶組成物の $T_C-N$ 点を低下させている。

【0027】しかしながら、このような方法では、炭素原子数の違いあるいは二重結合の位置の違いによって、化合物の弾性定数比 $K_{33}/K_{11}$ の値も大きく異なるので、結局、得られる液晶組成物の弾性定数比 $K_{33}/K_{11}$ が小さくなり、コントラストが低下してしまう場合が多い。また、同族体を添加する方法では $T_C-N$ 点の低下に

【0015】(式中、 $R$ はアルキル基を表わし、 $R'$ はアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基を表わす。)

しかしながら、これらの化合物を用いてアクティブマトリクス駆動に必要な電気光学的特性を達成することはできても、アクティブマトリクスに用いられる液晶化合物は、比較的 $T_N-I$ 点が高いものが多いので、 $T_C-N$ 点が十分に低い液晶組成物を調製することは非常に難しい。

【0016】この問題を解決するために、前記フルオロ系化合物のうち、同一骨格を有し、且つ末端アルキル基の炭素原子数が2~7までの範囲で互いに異なる同族体を数種添加することによって液晶組成物の $T_C-N$ 点を低下させる方法が用いられている。しかしながら、この方法では $T_C-N$ 点はさほど低下せず、しかも末端アルキル基の炭素原子数が大きくなるほど粘性が上昇する傾向があるので、結果的には前述の(3)の応答特性を悪化させてしまう。

【0017】このように、前述の(1)から(4)の特性をすべて満足するアクティブ用液晶組成物は現在のところ得られておらず、アクティブマトリクス用の液晶組成物としては、(2)~(4)の特性を満たすことを優先させており、(1)の温度範囲については、 $T_C-N$ 点が十分に低くないものでも使用せざるを得ない状況であり、当然、低温では結晶が析出しやすいものが多い。

【0018】また、STN液晶表示装置に用いられる液晶組成物には、前述の(1)から(3)の特性に加えて、更に4番目の特性として(5)液晶組成物の弾性定数比( $K_{33}/K_{11}$ )が大きく、高コントラストを達成することが要求されている。更に、STN表示方式は、特にラップトップコンピューター等の汎用機器に多く適用されているため、(2)のしきい値電圧が低いことも重要な要求特性である。

【0019】液晶組成物のしきい値電圧を低下させるためには、下記の式に従って、液晶組成物の誘電率異方性

も限界があることに加えて、粘性が増大し、応答速度が遅くなるという問題もあり、これらの問題点を考慮した上で液晶組成物の組成設計をすることは非常に難しい。

【0028】現状では、しきい値電圧が1.2V程度のしきい値電圧の低いSTN用液晶組成物も調製されているが、上述のように弾性定数比 $K_{33}/K_{11}$ の値が充分大きくないので、低電圧駆動で、高いコントラストのSTN液晶表示装置は現在のところ作製されていない。

【0029】ここまで説明してきたように、前述の(1)の液晶相の温度範囲の広い液晶組成物としては、液晶組成物の $T_{N-I}$ 点が高いことはもちろん、 $T_{C-N}$ 点が高いことも要求されるが、実際には、 $T_{C-N}$ 点よりも高い温度であっても、長期間低温領域で保存すると結晶が析出してしまふ材料も少なくないので、信頼性の高い液晶表示装置には、低温領域でも長期間液晶組成物中に結晶が析出せず、表示画面全体に環境温度変化による表示欠陥のないことが要求される。

【0030】液晶組成物の $T_{C-N}$ 点は、個々の液晶単体物質で構成される混合系組成物が過冷却現象を示す場合が多いので、 $T_{C-N}$ 点は液晶組成物を液体窒素等で固化あるいはガラス状態に充分低温(例えば-70℃)に冷却して結晶化をはかり、しかるのちに温度を徐々に上昇させながら固体からネマチック相への転移温度を測定し、これをもって $T_{C-N}$ 点としている。

【0031】しかしながら、成分数が10~20種類の実用的な液晶組成物の場合、共融混合物ではないため、前述の測定に基づくネマチック相の下限温度より高い温度で保存したとしても、結晶が析出してしまふ場合が多々あり、結局駆動可能な温度範囲は狭められてしまふ。

【0032】例えば、 $T_{C-N}$ 点が-70℃であるにもかかわらず、室温で結晶が析出するというものも珍しくない。また、前述のように車載用あるいは航空機用などには-40℃から110℃までの幅広い温度範囲で安定にネマチック相を示すことが要求されているが、-55℃の低温で保存しても結晶が析出しない液晶組成物は現在のところ得られていない。そのため、実際に車載用として汎用されている液晶組成物でさえ、例えば、-25℃で保存すると1週間程度で結晶が析出してしまふものもある。

【0033】このような例からも、液晶組成物の $T_{C-N}$ 点が非常に低くても、それより高い温度で結晶が析出しないとは限らないので、前述の(1)の特性を満たすものとしては、 $T_{C-N}$ 点が低いことではなく、低温領域でも結晶が析出しないことが高い信頼性を得るために必要とされる。

【0034】以上述べたように、液晶組成物はその表示方式や駆動方式に適應するように種々の液晶化合物を混合することによって調製されるが、現在使用されている液晶化合物だけでは特性の改善には限界がある。特に、汎用の液晶組成物は電気光学的特性を満足することに主

眼が置かれて組成設計されている場合が多い。しかしながら、そのような汎用の液晶組成物の中でも、特にTF-TやMI-M等のアクティブマトリクス駆動方式用の液晶組成物や、STN液晶表示装置用の液晶組成物においては、(1)の液晶相の温度範囲が広いものであって、且つ低温領域で結晶が析出しないことで、実用上高い信頼性を得ている材料はほとんど存在しない。

【0035】前述の(2)~(5)の特性をほぼ満足する汎用の液晶組成物は、その使用目的により温度は異なるが、比較的低い温度で保存しても約1カ月間結晶が析出しなければ、信頼性の高い実用液晶として認識されている。

【0036】しかしながら、このような液晶組成物を用いた場合、それを構成材料とする液晶表示装置は使用する環境温度が当然制限されている。このようなことから明らかなように、より低温でも結晶が析出しない、信頼性の高い液晶組成物であって、各種の表示方式や駆動方式に要求される電気光学的特性を十分に満足する液晶組成物が望まれているにもかかわらず、このような液晶組成物は現在のところ得られていないのである。

【0037】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、液晶材料に添加することにより低温領域における結晶析出の問題点を顕著に改善できるという効果を示し、しかもしきい値電圧等の電気光学的特性等を悪化させることのない液晶材料を提供することにある。

【0038】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討したが、現在汎用されている液晶化合物だけでは、前述のように特性の改善には限界があった。従って、本発明者らは、汎用の液晶組成物には全く用いられていない液晶材料を開発する必要があると考えた。

【0039】そこで、本発明者らは種々の文献に着目したが、その中で重水素原子(D)を有する液晶化合物については、以下に示すように既に数例の報告がある。

- 1) H. Gasparoux等, Ann. ReV. Phys. Chem., 27, 175(1976)
- 2) G. W. Gray等, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 41, 75(1977)
- 3) A. J. Leadbetter等, J. Phys. [Paris] coll C3, 40, 125(1979)
- 4) A. Kolbe等, Z. Naturforsch., 23a, 1237(1968)
- 5) J. D. Rowell等, J. Chem. Phys., 43, 3442(1965)
- 6) W. D. Philips等, J. Chem. Phys., 41, 2551(1964)
- 7) A. F. Martins等, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 14, 85(1971)
- 8) E. T. Samulski等, Phys. Rev. Lett., 29, 340(1972)
- 9) H. Zimmermann等, Liquid Crystals., 4, 591(1989)

【0040】しかしながら、これらの報告において、4-アルコキシ安息香酸のカルボキシル基における水素原子(H)を重水素原子(D)で置換した例(文献(1))

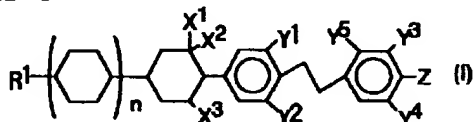
以外はすべて、末端基中の水素原子(H)を重水素原子(D)で置換するか、あるいはベンゼン環に結合する水素原子(H)を重水素原子(D)で置換した例であった。しかもこれらの文献には、その化合物を液晶組成物に添加した例すらも記載されていない。

【0041】そこで、本発明者らは、これまでに報告されていない、飽和炭化水素環に結合する水素原子(H)を重水素原子(D)で置換することを試みたが、これによって得られる液晶材料は、前述の文献からは全く予想もできないような、優れた特性を有していることが明らかになった。

【0042】即ち、本発明は上記課題を解決するため、一般式(I)

【0043】

【化7】



【0044】(式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数1~12のアルキル基を表わし、nは0又は1を表わし、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>はそれぞれ独立的に水素原子(H)又は重水素原子(D)を表わすが、少なくとも1個は重水素原子(D)を表わし、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>及びY<sup>5</sup>はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表わし、Zはフッ素原子、塩素原子、水素原子、シアノ基、炭素原子数1~12のアルキル基、炭素原子数1~12のアルコキシル基、炭素原子数3~12のアルケニルオキシ基、-CF<sub>3</sub>、-OCF<sub>3</sub>、-OCF<sub>2</sub>H又は-OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>を表わし、シクロヘキサン環はトランス配置である。)で示される重水素置換された1-(4-シクロヘキシルフェニル)-2-フェニルエタン誘導体の2種以上の化合物が、(1)互いにX<sup>1</sup>~X<sup>3</sup>における重水素原子(D)の数及び/又は置換位置が異なり、且つ(2)互いにR<sup>1</sup>、n、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>、Y<sup>5</sup>及びZが同一であることを特徴とする、前記一般式(I)で表わされる化合物の2種以上からなる混合物(以下、一般式(I)の混合物とする)を提供する。

【0045】本発明に係わる一般式(I)の混合物のうち、Zがフッ素原子、塩素原子、炭素原子数1~12のアルキル基又はOCF<sub>3</sub>であり、また、Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>のうち少なくとも2個がフッ素原子であることが好ましい。この中でもY<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>が共にフッ素原子であり、また、Y<sup>5</sup>が水素原子であるものが特に好ましい。

【0046】更に詳細には、①Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>のうち少なくとも1個がフッ素原子であり、このときZはフッ素原子又は塩素原子であるものが好ましい。また、②Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>が共に水素原子であり、このときZは炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基又はOCF<sub>3</sub>であるものが好まし

い。

【0047】このような一般式(I)の混合物の中で、特にアクティブマトリックス液晶表示用としては、しきい値電圧の低減効果が大きいものとして、一般式(I)において、R<sup>1</sup>が炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基であり、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>のうち少なくとも2個はフッ素原子であり、Y<sup>5</sup>が水素原子であり、Zがフッ素原子、塩素原子又は-OCF<sub>3</sub>である一般式(Ia)の混合物を挙げることができる。この混合物は重水素置換による相溶性改善の効果に特に優れている。

【0048】上述のように、一般式(I)の混合物の特徴は、一般式(I)において、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>はそれぞれ独立的に、水素原子(H)又は重水素原子(D)を表わし、且つそのうちの少なくとも1個は重水素原子(D)である化合物の2種以上からなり、しかもその2種以上の化合物において、(1)互いにX<sup>1</sup>~X<sup>3</sup>における重水素原子(D)の数及び/又は置換位置が異なり、且つ(2)互いにR<sup>1</sup>、n、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>、Y<sup>5</sup>及びZが同一であることを特徴とする点にある。即ち、一般式(I)において、R<sup>1</sup>、n、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>、Y<sup>5</sup>及びZを固定した場合に、一般式(I)の化合物には立体異性体を含めると約10種以上もの化合物が存在し得ることになる。

【0049】ところが、後述するようにその製造工程において、これらの10種の化合物を選択的に1種ずつ製造することは、製造工程が煩雑になり産業上有利ではない。このため重水素原子(D)の数及び/又は置換位置の違いによる10種の同族体のうちの数種の化合物からなる混合物の状態で使用することは液晶材料として何等差し支えがない。

【0050】逆に混合物として用いることにより、低温領域における結晶析出が起り難くなることや、他の液晶化合物との相溶性が向上するといった優れた特性が得られ、むしろ一般式(I)で表わされる1種の化合物単独で用いる場合よりも好ましい。

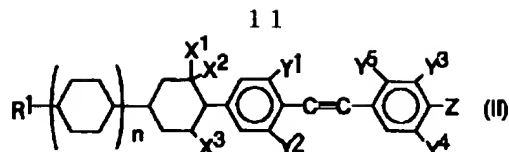
【0051】また、このような本発明の混合物の中でも、一般式(I)で表わされる2種以上の化合物からなる混合物における重水素原子(D)の数の割合が、一般式(I)におけるX<sup>1</sup>~X<sup>3</sup>に対して30~95%の範囲にある混合物が好ましく、40~90%の範囲がより好ましく、60~90%の範囲が特に好ましい。

【0052】本発明に係わる一般式(I)の混合物は、例えば以下の製造方法によって得ることができる。

(イ) 対応する一般式(II)

【0053】

【化8】

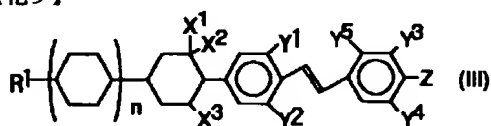


【0054】(式中、 $R^1$ 、 $n$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Z$ は一般式(I)におけると同じ意味を表わし、シクロヘキサン環はトランス配置である。)で表わされる2種以上のシクロヘキシルトラン誘導体が、(1)互いに $X^1 \sim X^3$ における重水素原子(D)の数及び/又は置換位置が異なり、且つ(2)互いに $R^1$ 、 $n$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 及び $Z$ が同一であることを特徴とする、前記一般式(II)で表わされる化合物の2種以上からなる混合物(以下、一般式(II)の混合物とする)を水素添加する製造方法。

【0055】(ロ) 対応する一般式(III)

【0056】

【化9】

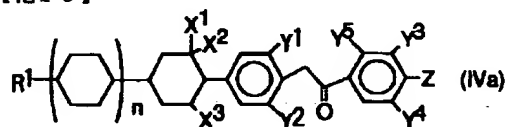


【0057】(式中、 $R^1$ 、 $n$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 及び $Z$ は一般式(I)におけると同じ意味を表わし、シクロヘキサン環はトランス配置である。)で表わされる2種以上のシクロヘキシルスチルベン誘導体が、(1)互いに $X^1 \sim X^3$ における重水素原子(D)の数及び/又は置換位置が異なり、且つ(2)互いに $R^1$ 、 $n$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 及び $Z$ が同一であることを特徴とする、前記一般式(III)で表わされる化合物の2種以上からなる混合物(以下、一般式(III)の混合物とする)を水素添加する製造方法。

【0058】(ハ) 対応する一般式(IVa)

【0059】

【化10】



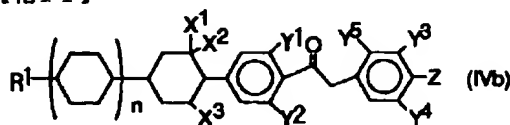
【0060】(式中、 $R^1$ 、 $n$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 及び $Z$ は一般式(I)におけると同じ意味を表わし、シクロヘキサン環はトランス配置である。)で表わされる2種以上の(シクロヘキシルフェニル)ベンジルケトン誘導体が、(1)互いに $X^1 \sim X^3$ における重水素原子(D)の数及び/又は置換位置が異なり、且つ(2)互いに $R^1$ 、 $n$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 及び $Z$ が同一であることを特徴とする、前記一般式(IVa)で表わされる化合物の2種以上からなる混合

1 2

物(以下、一般式(IVa)の混合物とする)、あるいは一般式(IVb)

【0061】

【化11】



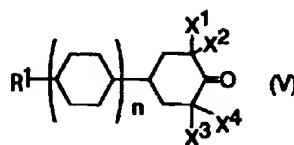
- 10 【0062】(式中、 $R^1$ 、 $n$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Z$ は一般式(I)におけると同じ意味を表わし、シクロヘキサン環はトランス配置である。)で表わされる2種以上のフェニル(シクロヘキシルベンジル)ケトンが、(1)互いに $X^1 \sim X^3$ における重水素原子(D)の数及び/又は置換位置が異なり、且つ(2)互いに $R^1$ 、 $n$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 及び $Z$ が同一であることを特徴とする、前記一般式(IVb)で表わされる化合物の2種以上からなる混合物(以下、一般式(IVb)の混合物とする)を還元する製造方法。

- 20 【0063】また、一般式(I)において、 $Z$ がアルケニルオキシ基を表わす場合には、一般式(I)において $Z$ がメトキシ基である混合物を脱メチル化し(臭化水素酸、塩化アルミニウム、三臭化ホウ素、ヨウ化トリメチルシリル等が用いられる)、得られたフェノール誘導体を、塩基存在下にアルケニルハライドでアルケニル化して得ることができる。この方法は $Z$ がメトキシ基以外のアルコキシ基、 $-OCH_2CF_3$ 等の場合にも適用できる。

- 30 【0064】ここで一般式(II)、(III)、(IVa)及び(IVb)の各混合物は重水素置換された一般式(V)

【0065】

【化12】



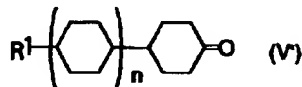
- 40 【0066】(式中、 $R^1$ 、 $n$ は一般式(I)におけると同じ意味を表わし、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ はそれぞれ独立的に水素原子(H)又は重水素原子(D)を表わすが、少なくとも1個は重水素原子(D)を表わし、シクロヘキサン環はトランス配置である。)で表わされる2種以上のシクロヘキサノン誘導体が、(1)互いに $X^1 \sim X^4$ における重水素原子(D)の数及び/又は置換位置が異なり、且つ(2)互いに $R^1$ 及び $n$ が同一であることを特徴とする、前記一般式(V)で表わされる化合物の2種以上からなる混合物(以下、一般式(V)の混合物とする)から容易に製造することができる。

13

【0067】一例として、一般式(I I)の混合物の製造方法を以下に示す。まず、一般式(V)の混合物は一般式(V')

【0068】

【化13】

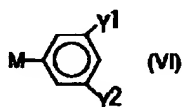


【0069】(式中、R<sup>1</sup>及びnは一般式(I)におけると同じ意味を表わす。)で表わされるシクロヘキサノン誘導体を、塩基触媒存在下に重水と反応させることにより得ることができる。反応は非プロトン性溶媒中で行うことが好ましく、特にシクロロメタンが好ましい。塩基としてはアルカリ金属アルコラート、特にナトリウムメトキシドが好ましい。反応は室温〜溶媒の還流温度で行われるが、反応時間を短縮するためにも30℃〜溶媒の還流温度で行うことが好ましい。また反応は相間移動触媒の存在下に行うことが好ましく、特に臭化テトラブチルアンモニウム等の4級アンモニウム塩が好ましい。

【0070】このようにして得られる一般式(V)の混合物に、一般式(V I)

【0071】

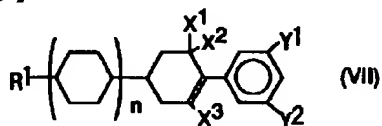
【化14】



【0072】(式中、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は一般式(I)におけると同じ意味を表わし、MはMgCl、MgBr、MgI又はLiを表わす。)の有機金属反応剤を反応させ、次いで酸触媒存在下に脱水させることにより、一般式(V I I)

【0073】

【化15】



【0074】(式中、R<sup>1</sup>、n、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は一般式(I)におけると同じ意味を表わす。)で表わされる2種以上の化合物が、(1)互いにX<sup>1</sup>〜X<sup>3</sup>における重水素原子(D)の数及び/又は置換位置が異なり、且つ(2)互いにR<sup>1</sup>、n、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>が同一であることを特徴とする、前記一般式(V I I)で表わされる化合物の2種以上からなる混合物(以下、一般式(V I I)の混合物とする)を得る。

【0075】ここで、脱水の際にX<sup>1</sup>〜X<sup>4</sup>のうち1個が脱離するわけであるが、X<sup>1</sup>〜X<sup>4</sup>は特に区別されるわけではないので、便宜上X<sup>4</sup>が脱離するとみなして差し支

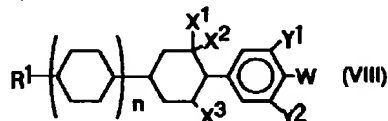
14

えがない。

【0076】次に一般式(V I I)の混合物を水素添加し、必要に応じてトランス体への異性化を行った後に、沃素化あるいは臭素化することにより一般式(V I I I)

【0077】

【化16】

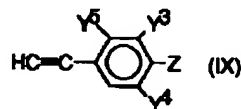


【0078】(式中、R<sup>1</sup>、n、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は一般式(I)におけると同じ意味を表わし、Wは沃素原子あるいは臭素原子を表わし、シクロヘキサノンはトランス配置である。)で表わされる2種以上のシクロヘキシルベンゼン誘導体が、(1)互いにX<sup>1</sup>〜X<sup>3</sup>における重水素原子(D)の数及び/又は置換位置が異なり、且つ(2)互いにR<sup>1</sup>、n、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>及びWが同一であることを特徴とする、前記一般式(V I I I)で表わされる化合物の2種以上からなる混合物(以下、一般式(V I I I)の混合物とする)を得ることができる。反応は沃素あるいは臭素で直接行ってもよく、ニトロ化した後還元してアニリン誘導体として、次いでこのジアゾ分解(Sandmeyer反応)によって得ることもでき、特にY<sup>1</sup>=Y<sup>2</sup>=Fの場合にはブチルリチウム等のアルキルリチウムでフェニルリチウム誘導体とした後に臭素あるいは沃素と反応させても得ることができる。

【0079】次にこの一般式(V I I I)の混合物と一般式(I X)

【0080】

【化17】



【0081】(式中、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>、Y<sup>5</sup>及びZは一般式(I)におけると同じ意味を表わす。)で表わされるフェニルアセチレン誘導体とをパラジウム触媒及び銅触媒存在下に溶媒中で反応させることにより、一般式(I I)の混合物を得ることができる。パラジウム触媒としては例えばジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)等のパラジウム(II)錯体、あるいはテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)等のパラジウム(0)錯体が好ましく、銅触媒としては例えばヨウ化銅(I)等の銅(I)塩が好ましい。溶媒としては非プロトン性極性溶媒が好ましく、特にジメチルホルムアミド(DMF)が好ましい。また、アミン系溶媒を共存させることが特に好ましく、アミン系溶媒としては例えばトリエチルアミンが好ましい。



15

【0082】あるいは一般式 (I I) の混合物はまた、一般式 (V I I I) の混合物を上記と同様の条件下で2-メチル-3-ブチン-2-オール

【0083】

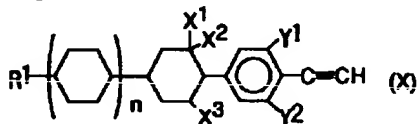
【化18】



【0084】と反応させ、次いで塩基と反応させることにより一般式 (X)

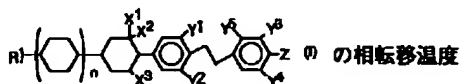
【0085】

【化19】



【0086】(式中、R<sup>1</sup>、n、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は一般式 (I) における同じ意味を表わす。) で表わされる2種以上の化合物が、(1) 互いにX<sup>1</sup>~X<sup>3</sup>における重水素原子(D)の数及び/又は置換位置が異なり、且つ(2) 互いにR<sup>1</sup>、n、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>が同 \*

第1表



No.	実施例	R <sup>1</sup>	n	Y <sup>1</sup> Y <sup>2</sup>	Y <sup>3</sup> Y <sup>4</sup> Y <sup>5</sup> Z	D化率 (%)	相転移温度 (°C)
1	1	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0			71	C 67 I
2	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0			68	C 95 I
3	3	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0			71	C 77 I
4	4	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0			71	C 87 I
5	5	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0			71	C 75 (N) I
6	6	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0			71	C 42.5 I
7	7	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1			86	C14 H 170 I

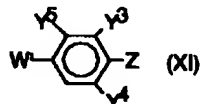
【0092】(表中、Cは結晶相を、Nはネマチック相を、Iは等方性液体相をそれぞれ表わす。また、( )内はその相がモノトロピックな相であることを表わす。また、D化率はその混合物におけるX<sup>1</sup>~X<sup>3</sup>の総数に対する重水素原子(D)の数の割合を示したものである。) 得られた一般式 (I) の混合物は、対応する重水素置換されていない化合物と比較すると融点が低く、しかも現※50

16

\*一であることを特徴とする、前記一般式 (X) で表わされる化合物の2種以上からなる混合物 (以下、一般式 (X) の混合物とする) を得て、これと一般式 (X I)

【0087】

【化20】



10 【0088】(式中、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>、Y<sup>5</sup>及びZは一般式 (I) における同じ意味を表わし、W' は臭素原子又は沃素原子を表わす。) で表わされる化合物とを前述の条件下で反応させることによって得ることができる。

【0089】また、一般式 (IX) のフェニルアセチレン誘導体は、一般式 (XI) の化合物と2-メチル-3-ブチン-2-オールとから前述と同様にして得ることができる。

【0090】斯くして得られる一般式 (I) の混合物の例をその相転移温度とともに第1表に掲げる。

20 【0091】

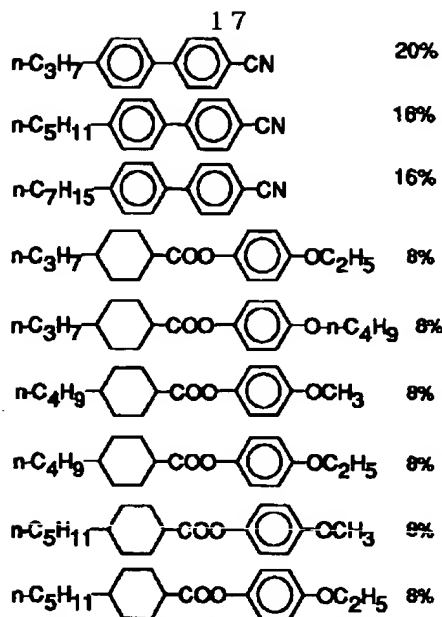
【表1】

※在使用されている通常の液晶組成物との相溶性に優れており、これを添加した液晶組成物は低温で結晶が析出しにくいという特徴を有している。

【0093】その例として、汎用のネマチック液晶用ホスト液晶 (M)

【0094】

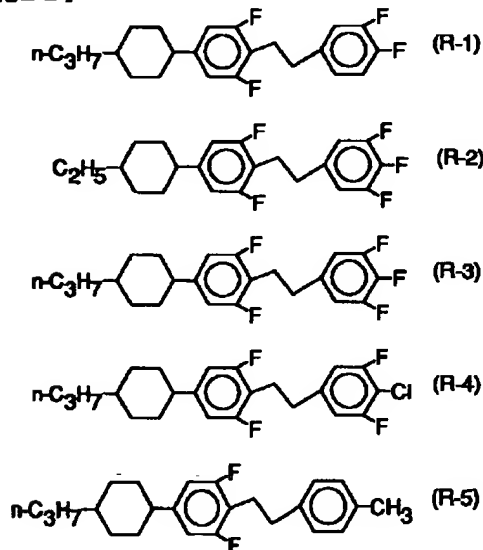
【化21】



【0095】80重量%及び、第1表に示された(N  
o. 1)～(N o. 5)の各混合物20重量%から成る  
液晶組成物(M-1)～(M-5)をそれぞれ調製し  
た。更に比較のためにホスト液晶(M)80重量%及  
び、上記各混合物に対応するが重水素置換されていない  
式(R-1)～(R-5)

【0096】

【化22】



(M-2) : 38℃

(M-3) : 18℃

(M-4) : 28℃

(M-5) : 5℃

次に、アクティブマトリックス用低粘性ホスト液晶  
(N)

【0101】

【化23】

18

\*【0097】の化合物20重量%からなる液晶組成物  
(MR-1)～(MR-5)をそれぞれ調製した。これ  
らの液晶組成物を室温で放置したところ、(M-2)及  
び(M-4)では2週間で結晶が析出したが(M-  
1)、(M-3)及び(M-5)では4週間以上放置し  
ても結晶の析出は観察されなかった。

【0098】これに対して、(MR-2)及び(MR-  
4)では1週間以内に結晶が析出し、(MR-1)、  
(MR-3)及び(MR-5)でも2～3週間ですべて  
10 結晶が析出した。

【0099】次に、これらの組成物を低温(約-25  
℃)で放置したところ、すべて結晶化した。その融点を  
測定したところ(MR-1)では18℃であったのに対  
し、(M-1)では15℃と低くなった。同様にして  
(M-2)～(M-5)及び(MR-2)～(MR-  
5)では以下の通りであった。

【0100】

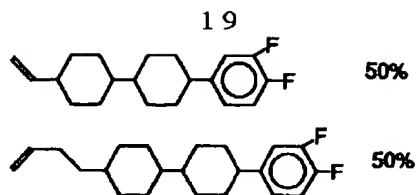
\*

(MR-2) : 42℃

(MR-3) : 21℃

(MR-4) : 31℃

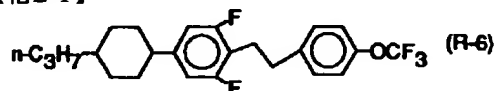
(MR-5) : 10℃



【0102】70重量%及び、第1表に示された(N o. 1)～(N o. 6)の各混合物30重量%からなる液晶組成物(N-1)～(N-6)、ホスト液晶(N) 80重量%及び(N o. 7)の混合物20重量%からなる液晶組成物(N-7)をそれぞれ調製した。また、比較のために同様にしてホスト液晶(N) 70重量%及び、上記各混合物に対応するが重水素置換されていない前述の式(R-1)～(R-5)及び式(R-6)

【0103】

【化24】



(N-2): 55℃  
(N-3): 37℃  
(N-4): 52℃  
(N-5): 23℃  
(N-6): 10℃  
(N-7): 47℃

以上のことから、本発明に係わる一般式(I)の重水素置換された化合物からなる混合物は融点が低く、しかも低温領域でも混合液晶中に結晶を析出させ難くするという優れた特徴を有し、低温領域での使用が期待されている液晶表示装置の構成材料として極めて有用であることが明らかである。

【0108】

【実施例】以下に本発明の実施例を示し、本発明を更に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0109】化合物の構造は、重水素化されていない既知の化合物と、キャピラリーガスクロマトグラフ及び薄層クロマトグラフを比較し同一の保持時間(あるいはRf値)を示すこと、及び核磁気共鳴スペクトル(NMR)、質量スペクトル(MS)により確認した。また、混合物全体としてのD化率はNMRにより測定したが、その測定に用いたNMRは日本電子(株)製JNM-GSX400(400MHz<sup>1</sup>H)である。なお、一般式(I)の混合物のD化率は、中間体である一般式(VII)の混合物のD化率をそのまま用いた。

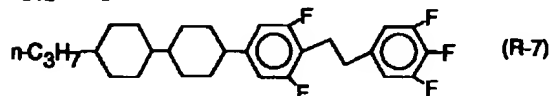
【0110】なお、構造式中、環Dはそのシクロヘキサンあるいはシクロヘキサノン環が重水素置換された混合物であること(Dは一般式(I)～(V)、(VII)、(VIII)、(X)等において、X<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>あるいはX<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>で示した位置に置換されている。)を表わす※50

20

\*【0104】の化合物30重量%からなる液晶組成物(NR-1)～(NR-6)、ホスト液晶(N) 80重量%及び式(R-7)

【0105】

【化25】



10 【0106】の化合物20重量%からなる液晶組成物(NR-7)をそれぞれ調製した。これらの組成物を-25℃で保存したところすべて結晶化したが、その融点を測定したところ、(NR-1)では35℃であるのに対し、(N-1)では30℃と低くなった。同様に、(N-2)～(N-7)及び(NR-2)～(NR-7)の融点はそれぞれ以下の通りであった。

【0107】

(NR-2): 58℃  
(NR-3): 40℃  
(NR-4): 55℃  
(NR-5): 25℃  
(NR-6): 14℃  
(NR-7): 50℃

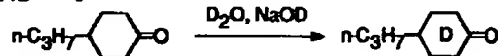
※し、化合物名中に記したd<sub>3</sub>- (あるいはd<sub>4</sub>-)はシクロヘキサン環のX<sup>1</sup>～X<sup>3</sup> (あるいはX<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>)の位置のうち、最大3個(あるいは4個)までが重水素置換された混合物であることを表わすものとする。

30 【0111】また、組成物中における「%」は「重量%」を表わす。

【0112】(参考例1) 4-プロピルシクロヘキサノンの重水素化

【0113】

【化26】



40 【0114】ナトリウムメトキシド24gを重水(D化率: 99.8%) 130mlに溶解した。これにシクロロメタン200mlに溶解した4-プロピルシクロヘキサノン185gを加え、6時間溶媒の還流温度で加熱攪拌した。放冷後、有機層を分離し、水層はシクロロメタンで抽出した後回収した。有機層を併せ、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥した。

【0115】溶媒を溜去して、シクロヘキサノン環の2位及び又は6位が重水素置換された2, 2, 6, 6-d<sub>4</sub>-4-プロピルシクロヘキサノン180gを得た。薄層クロマトグラフィー(TLC)及びキャピラリーガスクロマトグラフィーによる分析では不純物は全く生成していなかった。NMRによりそのD化率を測定したと

21

22

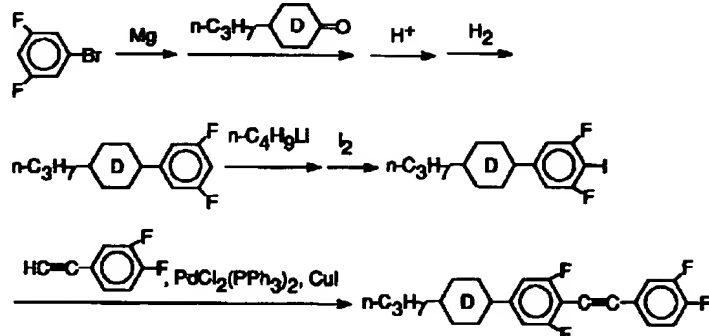
ころ約70%であった。

【0116】(参考例2) 1-(3,4-ジフルオロフェニル)エチニル-2,6-ジフルオロ-4-(2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシ

\*ル)ベンゼンの合成

【0117】

【化27】



【0118】(2-i) 1-(2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-3,5-ジフルオロベンゼンの合成

テトラヒドロフラン (THF) 10ml 中にマグネシウム 6.9g を懸濁させた。これに窒素気流中で3,5-ジフルオロ-1-プロモベンゼン 50.0g の THF 250ml 溶液を穏やかな還流が持続する速度で滴下した。滴下終了後、更に1時間攪拌し、氷冷した。これに参考例1で得られた2,2,6,6-d<sub>4</sub>-4-プロピルシクロヘキサノール 30.0g の THF 100ml 溶液を内温が20℃を超えないようにして30分で滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌し、水次いで稀塩酸を加えて中和した。有機層を分離後、水層をトルエン 300ml で抽出し有機層に併せ、水次いで飽和食塩水で洗滌した。溶媒を溜去して得られた2,2,6,6-d<sub>4</sub>-1-(3,5-ジフルオロフェニル)-4-プロピルシクロヘキサノールをトルエン 300ml に溶解し、p-トルエンスルホン酸一水和物 2.0g を加え、3時間加熱還流させた。室温まで放冷後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水次いで飽和食塩水で順次洗滌し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥した後、溶媒を溜去して、2,2,6-d<sub>3</sub>-1-(3,5-ジフルオロフェニル)-4-プロピル-1-シクロヘキセン 49.5g を得た。この全量を酢酸エチル 250ml に溶解し、5%パラジウム炭素 5g を加え、オートクレーブ中で水素圧 3Kg/cm<sup>2</sup> で3時間室温で攪拌した。触媒を分別後、溶媒を溜去して得られた粗生成物 (シクロヘキサン環のトランス/シス混合物) を N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 250ml に溶解し、t-ブトキシカリウム 25g を加え、室温で3時間攪拌した。水 250ml を加え、次いで稀塩酸を加えて弱酸性にし、200ml のヘキサンで2回抽出した。ヘキサン層を合わせ、水次いで飽和食塩水で洗滌し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥した。溶媒を溜去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) を用いて精製して、1-

※(2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-3,5-ジフルオロベンゼン 31.0g を得た。

【0119】(2-ii) 1-(2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-3,5-ジフルオロ-4-ヨードベンゼンの合成

上記(2-i)で得られた1-(2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピル)シクロヘキシル-3,5-ジフルオロベンゼン 15.2g を THF 100ml に溶解し、-50℃に冷却した。窒素雰囲気下に、n-ブチリチウム (1.68M, n-ヘキサン溶液) 45ml を20分間で滴下し、同温度で30分間攪拌した。これにヨウ素 17.4g の THF 180ml 溶液を同温度で30分間で滴下し、-50℃で30分攪拌した。水 50ml を加えた後、室温にもどし、稀塩酸を加えて中和し、有機層を分離後、水層から100ml のヘキサンで抽出した。有機層を併せ、水、次いで飽和食塩水で洗滌し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を溜去して、1-(2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-3,5-ジフルオロ-4-ヨードベンゼンの結晶 22.4g を得た。

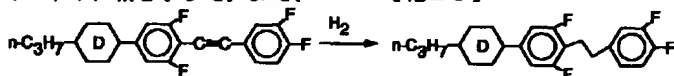
【0120】(2-iii) 1-(3,4-ジフルオロフェニル)エチニル-2,6-ジフルオロ-4-(2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル)ベンゼンの合成

上記(2-ii)で得られた1-(2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-3,5-ジフルオロ-4-ヨードベンゼン 25.3g 及び1-エチニル-3,4-ジフルオロベンゼン 17.3g を DMF 125ml 及びトリエチルアミン 25ml に溶解し、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム(II) 0.68g 及びヨウ化銅(I) 0.18g を加え、80℃で3時間攪拌した。放冷後、水 150ml を加え、トルエン 200ml で抽出し、稀塩酸、水次いで飽和食塩水で洗滌した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し溶媒を溜去し

※50

23

て得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）を用いて精製し、更にエタノールから2回再結晶して、1-（3,4-ジフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼンの白色結晶23.5gを得た。この混合物の融点は72℃であり、123℃までネマチック相を示した。また、\*



【0123】参考例2で得られた1-（3,4-ジフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼン23.5gを酢酸エチル170mlに溶解し、5%パラジウム炭素2.5gを加え、オートクレーブ中で水素圧3Kg/cm<sup>2</sup>で6時間室温で攪拌した。触媒を分別後、溶媒を溜去して得られた粗生成物をエタノールから再結晶して、1-（3,4-ジフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼン14.8gを得た。この混合物の融点は67℃で液晶性は示さなかった。

【0124】（比較例1） 1-（3,4-ジフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼンの合成実施例1と同様にして、重水素置換されていない1-（3,4-ジフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼンを水素添加して、1-（3,4-ジフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼンを得た。この化合物の融点は70℃であった。

【0125】（実施例2） 1-（3,4,5-トリフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-エチルシクロヘキシル）ベンゼン（第1表中のNo.2の混合物）の合成実施例1において、4-プロピルシクロヘキサノンにかえて4-エチルシクロヘキサノンを用い、1-エチル-3,4-ジフルオロベンゼンにかえて、1-エチル-3,4,5-トリフルオロベンゼンを用いて、1-（3,4,5-トリフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-エチルシクロヘキシル）ベンゼンを得た。相転移温度及びD化率は第1表にまとめて示した。

【0126】（実施例3） 1-（3,4,5-トリフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-

24

\*そのD化率は約71%であった。

【0121】（実施例1） 1-（3,4-ジフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼン（第1表中のNo.1の混合物）の合成

【0122】

【化28】

※（2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼン（第1表中のNo.3の混合物）の合成

実施例1において、1-エチル-3,4-ジフルオロベンゼンにかえて、1-エチル-3,4,5-トリフルオロベンゼンを用いて、1-（3,4,5-トリフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼンを得て、この混合物から実施例1と同様にして、1-（3,4,5-トリフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼンを得た。相転移温度及びD化率は第1表にまとめて示した。

【0127】（実施例4） 1-（4-クロロ-3,5-ジフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼン（第1表中のNo.4の混合物）の合成

実施例1において、1-エチル-3,4-ジフルオロベンゼンにかえて、1-エチル-3,5-ジフルオロ-4-クロロベンゼンを用いて、1-（4-クロロ-3,5-ジフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼンを得て、この混合物から実施例1と同様にして、1-（4-クロロ-3,5-ジフルオロフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼンを得た。相転移温度及びD化率は第1表にまとめて示した。

【0128】（実施例5） 1-（4-メチルフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼン（第1表中のNo.5の混合物）の合成

実施例1において、1-エチル-3,4-ジフルオロベンゼンにかえて、4-エチルトルエンを用いて、1-（4-メチルフェニル）エチル-2,6-ジフルオロ-4-（2,2,6-d<sub>3</sub>-トランス-4-プロピルシクロヘキシル）ベンゼンを得て、この混合物から実施例1と同様にして、1-（4-メチルフェニル）エチル

※50

25

-2, 6-ジフルオロ-4-(2, 2, 6-d<sub>3</sub>-トランス-4-アロピルシクロヘキシル) ベンゼンを得た。相転移温度及びD化率は第1表にまとめて示した。

【0129】(実施例6) 1-(4-トリフルオロメトキシフェニル) エチル-2, 6-ジフルオロ-4-(2, 2, 6-d<sub>3</sub>-トランス-4-アロピルシクロヘキシル) ベンゼン(第1表中のNo. 6の混合物)の合成

実施例1において、1-エチル-3, 4-ジフルオロベンゼンにかえて、1-エチル-4-トリフルオロメトキシベンゼンを用いて、1-(4-トリフルオロメトキシフェニル) エチル-2, 6-ジフルオロ-4-(2, 2, 6-d<sub>3</sub>-トランス-4-アロピルシクロヘキシル) ベンゼンを得て、この混合物から実施例1と同様にして、1-(4-トリフルオロメトキシフェニル) エチル-2, 6-ジフルオロ-4-(2, 2, 6-d<sub>3</sub>-トランス-4-アロピルシクロヘキシル) ベンゼンを得た。相転移温度及びD化率は第1表にまとめて示した。

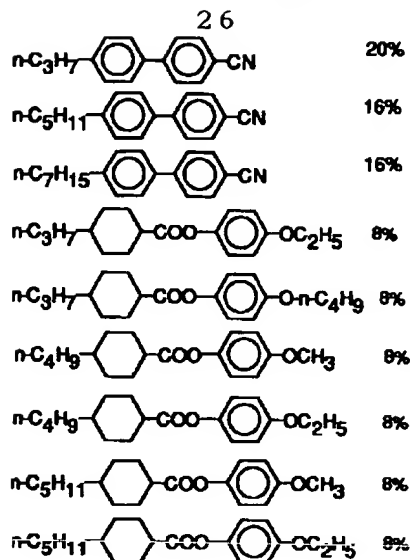
【0130】(実施例7) 3, 3, 5-d<sub>3</sub>-トランス-4-[4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルエチル)-3, 5-ジフルオロフェニル]-トランス-4'-アロピルビシクロヘキサン(第1表中のNo. 7の混合物)の合成

実施例1において、4-アロピルシクロヘキサノンにかえて、4'-アロピルビシクロヘキサン-4-オンを用い、1-エチル-3, 4-ジフルオロベンゼンにかえて、1-エチル-3, 4, 5-トリフルオロベンゼンを用いて、3, 3, 5-d<sub>3</sub>-トランス-4-[4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルエチル)-3, 5-ジフルオロフェニル]-トランス-4'-アロピルビシクロヘキサンを得て、この混合物から実施例1と同様にして、3, 3, 5-d<sub>3</sub>-トランス-4-[4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルエチル)-3, 5-ジフルオロフェニル]-トランス-4'-アロピルビシクロヘキサンを得た。D化率及び相転移温度は第1表にまとめて示した。

【0131】(実施例8) 液晶組成物の調製(1)

【0132】

【化29】



【0133】からなり、現在ネマチック液晶として汎用されるホスト液晶(M)を調製した。このホスト液晶(M)は54.5℃以下でネマチック相を示し、-40℃で放置しても結晶化しなかった。

【0134】このホスト液晶(M)80%及び実施例1で得られた(No. 1)の混合物20%からなる液晶組成物(M-1)を調製したところ、ネマチック相上限温度(T<sub>N-I</sub>)は43.5℃であった。この組成物を室温で放置したところ4週間経過しても結晶の析出は観察されなかった。

【0135】次に、この(M-1)を低温(約-25℃)で保存したところ、結晶化したのでその融点を測定したところ15℃であった。同様にしてホスト液晶(M)80%及び、(No. 2)、(No. 3)、(No. 4)及び(No. 5)の混合物の20%からなる液晶組成物(M-2)、(M-3)、(M-4)及び(M-5)をそれぞれ調製した。各組成物のT<sub>N-I</sub>は以下の通りであった。

【0136】(M-2): T<sub>N-I</sub> 34.5℃

(M-3): T<sub>N-I</sub> 39.5℃

(M-4): T<sub>N-I</sub> 43℃

(M-5): T<sub>N-I</sub> 54.5℃

これらの組成物を室温で放置したところ、(M-3)及び(M-5)は4週間経過しても結晶の析出は観察されなかった。また、(M-2)及び(M-4)では2週間で微量の結晶の析出が観察された。これらを低温(-25℃)で保存して結晶化させ、その融点を測定したところ以下の通りであった。

【0137】(M-2): 融点 38℃

(M-3): 融点 18℃

(M-4): 融点 28℃

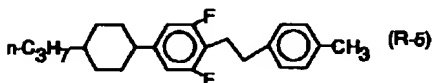
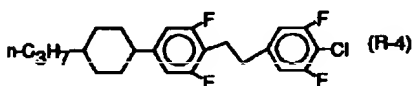
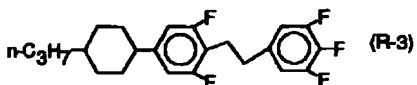
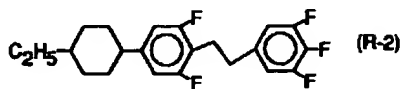
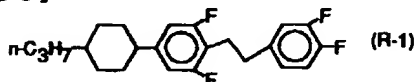
(M-5): 融点 5℃

【0138】(比較例2) 実施例8で用いた各混合物に

27

対応するが、重水素置換されていない式 (R-1)、  
(R-2)、(R-3)、(R-4) 及び (R-5)  
【0139】

【化30】



【0140】の化合物20%及び、ホスト液晶 (M) 80%からなる液晶組成物 (MR-1)、(MR-2)、  
(MR-3)、(MR-4) 及び (MR-5) をそれぞれ調製した。各組成物の  $T_{N-I}$  は以下の通りであった。

【0141】(MR-1):  $T_{N-I}$  43.5℃(MR-2):  $T_{N-I}$  34.5℃(MR-3):  $T_{N-I}$  39.5℃(MR-4):  $T_{N-I}$  43℃(MR-5):  $T_{N-I}$  55℃

これらを室温で保存したところ、(MR-2) 及び (MR-4) では1週間以内に結晶が析出し、(MR-1) 及び (MR-3) では2週間で、(MR-5) では3週間で結晶の析出が観察された。従って、本発明の混合物は、対応する重水素置換されていない化合物と比較して、組成物を結晶化させにくくすることが明らかである。

【0142】次に、これらの組成物を-25℃で保存して結晶化させた後、その融点を測定した。その結果は以下の通りであった。

(MR-1): 融点 18℃

(MR-2): 融点 42℃

(MR-3): 融点 21℃

(MR-4): 融点 31℃

(MR-5): 融点 10℃

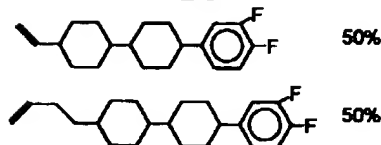
これを実施例8で得られた組成物の融点と比較すると、実施例8の各組成物は、対応する重水素置換されていない化合物を含有する (MR-1) ~ (MR-5) と比較して、融点が低くなっていることが明らかである。

【0143】(実施例9) 液晶組成物の調製 (2)

【0144】

【化31】

28



【0145】(シクロヘキサン環はトランス配置を表す。) からなり、特にアクティブマトリックス用として好適なフッ素系のホスト液晶 (N) を調製したところ、116.7℃以下でネマチック (N) 相を示し、その融点は11℃であった。

【0146】このホスト液晶 (N) 70%及び、(No. 1) の混合物30%からなる液晶組成物 (N-1) を調製した。この組成物の  $T_{N-I}$  は80℃であった。この組成物 (N-1) を-25℃で保存したところ結晶化したが、その融点を測定したところ30℃であった。

【0147】同様にして (No. 2)、(No. 3)、(No. 4)、(No. 5)、(No. 6) の混合物30%及び、ホスト液晶 (N) 70%からなる液晶組成物 (N-2)、(N-3)、(N-4)、(N-5)、(N-6) を調製し、更に (No. 7) の混合物20%及びホスト液晶 (N) 80%からなる液晶組成物 (N-7) の各組成物を調製し、その  $T_{N-I}$  を測定した結果、以下の通りであった。また、各組成物を同様に-25℃で保存したところすべて結晶化したが、その融点を測定したところ、以下の通りであった。

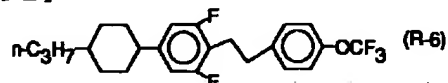
【0148】

(N-2):  $T_{N-I}$  66℃ 融点 55℃(N-3):  $T_{N-I}$  72℃ 融点 37℃(N-4):  $T_{N-I}$  82.5℃ 融点 52℃(N-5):  $T_{N-I}$  100℃ 融点 23℃(N-6):  $T_{N-I}$  85℃ 融点 10℃(N-7):  $T_{N-I}$  122.5℃ 融点 47℃

【0149】(比較例3) 実施例9で用いた各混合物に対応するが、重水素置換されていない式 (R-1) ~ (R-5) 及び (R-6)

【0150】

【化32】

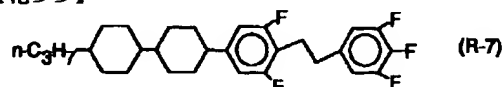


40

【0151】の化合物30%及び、同じホスト液晶 (N) 70%からなる液晶組成物 (NR-1)、(NR-2)、(NR-3)、(NR-4)、(NR-5)、(NR-6) をそれぞれ調製し、更に、式 (R-7)

【0152】

【化33】



50 【0153】の化合物20%及びホスト液晶 (N) 80

%からなる液晶組成物(NR-7)を調製し、-25℃で保存したところすべて結晶化した。各組成物の $T_{N-I}$ 及びその融点は以下の通りであった。

## 【0154】

(NR-1):	$T_{N-I}$	80℃	融点	35℃
(NR-2):	$T_{N-I}$	66℃	融点	58℃
(NR-3):	$T_{N-I}$	72℃	融点	40℃
(NR-4):	$T_{N-I}$	82.5℃	融点	55℃
(NR-5):	$T_{N-I}$	100℃	融点	25℃
(NR-6):	$T_{N-I}$	86℃	融点	14℃
(NR-7):	$T_{N-I}$	123℃	融点	50℃

従って、本発明の混合物を用いた液晶組成物は、やはり対応する重水素置換されていない化合物と比較して、組

成物の融点を低くすることが明らかである。

## 【0155】

【発明の効果】本発明の一般式(I)で表わされる重水素置換された化合物からなる混合物は、実施例にも示したように市販の入手容易な化合物から工業的にも容易に製造することができ、他の液晶化合物との相溶性にも優れている。従って、現在汎用されている液晶材料に添加した場合、 $T_{N-I}$ 点を大きく低下させることなく、融点を低下させ、しかも電気光学的特性を低減させることもなく、低温領域においても結晶を析出させないという優れた効果が得られる。従って、低温領域で使用される液晶表示装置、特にTN、STN、アクティブマトリクス表示装置の構成材料として極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 K 19/30		9279-4H		
19/42		9279-4H		
19/46		9279-4H		
G 02 F 1/13	500			
// C 07 M 5:00				